

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Off nlegungsschrift
①1 DE 3806674 A 1

②1 Aktenzeichen: P 38 06 674.2
②2 Anmeldetag: 2. 3. 88
②3 Offenlegungstag: 14. 9. 89

⑤1 Int. Cl. 4: $\frac{7}{20}$
C 11 D 7/20
C 11 D 7/10
C 11 D 7/16
C 11 D 7/32
C 11 D 7/36
// (C11D 7/20, 7:10,
7:16, 7:32, 7:36, 1:66,
1:38, 7:50)

Behördeneigentum

DE 3806674 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Geke, Jürgen, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Rudolph,
Walter, 7441 Unterensingen, DE; Meyer, Dieter, 4000
Düsseldorf, DE

⑤4 Schichtsilikate enthaltende Reinigungsmittel und ihre Verwendung zur Reinigung harter Oberflächen

Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel für die Reinigung harter Oberflächen, die ein oder mehrere Schichtsilikate und Wasser enthalten, sowie die Verwendung derartiger Reinigungsmittel zur Reinigung harter Oberflächen, bevorzugt metallischer Oberflächen, in Anwendungskonzentrationen von 10 bis 100 Gew.-% in Wasser.

DE 3806674 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel, die als wesentlichen Bestandteil Schichtsilikate mit enthalten, sowie die Verwendung derartiger Reinigungsmittel zur Reinigung harter Oberflächen.

Schichtsilikate werden bereits seit langer Zeit als Zusätze zu Reinigungsmitteln diskutiert. So wurden in Notzeiten Seifen mit mehr oder weniger großen Mengen an Schichtsilikaten versetzt. Letztere dienten insbesondere als Wasserenthärter und halfen hierdurch, die aus natürlichen Fetten hergestellte und daher knappe Seife zu sparen.

Die Verwendung von sogenannten Walkerden oder Fullererden, die im wesentlichen auch Schichtsilikate darstellen, zum Waschen und Reinigen von Textilien ist ebenfalls schon seit langem bekannt. Schon im Altertum wurden derartige Erden zum Waschen von Wolle oder Tüchern verwendet.

Die günstigen Eigenschaften der Schichtsilikate werden heute technisch auch in Waschmitteln mit Waschbad-Avivage genutzt. Derartige Waschmittel enthalten sehr feinteilige Bentonite neben quartären Ammoniumverbindungen, die sich auf Textilien ablagernd und diesen einen weichen Griff verleihen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Alkylammoniumionen der zugesetzten quartären Ammoniumverbindungen gegen die Alkalimetall- oder Erdalkalimetallionen in den Zwischenräumen des Silikatgitters ausgetauscht werden. Das Schichtgitter weitet sich hierbei auf, wobei die ionogenen Enden der Ammoniumionen an der Silikatoberfläche gebunden werden und die Alkylketten in die Zwischenräume hineinragen. Die Aufweitung des Schichtengitters unter dem Einfluß bestimmter polarer Verbindungen ist allgemein ein kennzeichnendes Merkmal der Schichtsilikate. Über deren Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln und den Einfluß auf das Waschergebnis wird detailliert in "Tenside" (Detergents) 22, 57 ff und 62 ff (1985) berichtet.

Zur Reinigungswirkung von Schichtsilikaten auf harten Oberflächen ist aus dem Stand der Technik nichts bekannt. Vielmehr entspricht es der Erfahrung und wurde auch durch experimentelle Ergebnisse bestätigt, daß die abrasive Wirkung von Tonerden beim Reinigungsvorgang, insbesondere beim Auftrag eines Reinigungsmittels im Spritzverfahren, zu unerwünschten Wechselwirkungen mit den harten Oberflächen führen und bei korrosionsanfälligen Flächen, beispielsweise Metalloberflächen, unmittelbar Korrosion nach sich ziehen würde. Der Grund dafür, daß Schichtsilikate zur Reinigung harter Oberflächen bisher nicht verwendet wurden, ist offenbar in den Folgerungen aus den oben genannten Ergebnissen zu sehen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß Schichtsilikate enthaltende Reinigungsmittel einfach und preiswert zugänglich sind und bei ihrer Verwendung in der Reinigung harter Oberflächen ausgezeichnete Reinigungsergebnisse erzielt werden. Dies war umso überraschender, als bei richtiger Auswahl der entsprechenden Schichtsilikate die befürchtete Korrosion nach abrasiver Einwirkung der Tonerden auf die harten Oberflächen nicht beobachtet wurde.

Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die ein oder mehrere Silikate mit Schichtstruktur und Wasser enthalten.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung derartiger, Schichtsilikate enthaltender Reinigungsmittel zur Reinigung harter Oberflächen, bevorzugt metallischer Oberflächen, in Anwendungskonzentrationen von 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das anwendungsfertige Mittel, in Wasser.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten als essentielle Komponente ein oder mehrere Silikate mit Schichtstruktur. Darunter, wie auch unter dem im folgenden verwendeten Begriff "Schichtsilikate", können im weitesten Sinne all diejenigen Mineralien silikatischer Grundstruktur verstanden werden, in denen miteinander über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Silikatschichten mit teilweise eingelagerten Aluminium³⁺-Ionen vorliegen, zwischen denen austauschfähige Metall-Kationen, gegebenenfalls in hydratisierter Form, eingelagert sind. Struktur und Zusammensetzung derartiger Schichtsilikate sind an sich aus dem Stand der Technik bekannt und können der einschlägigen Literatur entnommen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Reinigungsmittel einen oder mehrere Bentonite, Kaoline und/oder Hectorite. Derartige, zur Gruppe der dreischichtigen Tonminerale gehörende Bentonite, Kaoline oder Hectorite werden in natürlichen Lagerstätten in großen Mengen gefunden und können — wie abgebaut — zum Zwecke der Verwendung in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln zugerichtet werden. Sie sollen jedoch, um die Reinigungsmittel entsprechend dem Zweck der Erfindung verwenden zu können, so strukturiert sein, daß sie in der wäßrigen Anwendungslösung nur geringfügig aufquellen. Dies bedeutet, daß bei der — weiter unten beschriebenen — Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ein Zusammenrühren der Komponenten noch möglich sein muß und dabei Suspensionen erhalten werden, die sich auch im Spritzverfahren noch auf harte Oberflächen zum Zwecke von deren Reinigung aufbringen lassen.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß solche Schichtsilikate, die ein hohes Adsorptionsvermögen aufweisen und in Suspensionen in Wasser in Konzentrationen von 2 bis 20 Gew.-% pH-Werte im Bereich von 7,5 bis 8,0 ergeben. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Schichtsilikate besitzen Schüttgewichte im Bereich von 550 bis 650 g/l und quellen bei Wasseraufnahme nicht zu stark auf. Mit besonderem Vorteil werden solche Schichtsilikate verwendet, die innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur in Wasser nicht quellen. Derartige Schichtsilikate lassen sich zur Herstellung stabiler Emulsionen in Wasser heranziehen und führen zu Suspensionen, die sehr gute Ergebnisse in der Reinigung harter Oberflächen erbringen, die mit Fetten, Ölen, Pigmenten, Ruß, Staub, Schmierstoffen und ähnlichen Verunreinigungen kontaminiert sind.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten als weitere essentielle Komponente Wasser. Dieses ist üblicherweise in deutlichem Überschuß gegenüber der bzw. den Schichtsilikat-Komponenten vorhanden und enthält diese suspendiert bzw. — soweit möglich — gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen derartiger, in Konzentratform konfektionierter Reinigungsmittel, enthalten einen oder mehrere Bentonite, Kaoline und/oder Hectorite in Gesamtmengen von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, und Wasser ad 100 Gew.-%.

Als weitere Komponente können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel einen oder mehrere Korrosionsin-

hibitoren enthalten. Diese dienen — insbesondere bei der Reinigung von metallischen Oberflächen — dazu, einer Korrosion der Metalloberflächen während des Reinigungsvorganges oder danach, beispielsweise auch bei der Lagerung der gereinigten Oberflächen, in effizienter Weise vorzubeugen. Sie inhibieren jedoch auch wirkungsvoll die Korrosion von Anlagenteilen, die mit den Reinigungsmitteln in Kontakt kommen.

In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden die Korrosionsinhibitoren aus der Gruppe Ammoniak, Ammoniumsalze anorganischer oder organischer, nichtkorrosiver Säuren, Alkanolamine und Buntmetallinhibitoren ausgewählt.

Aus der Gruppe der Ammoniumsalze nichtkorrosiver Säuren sind für die erfindungsgemäßen, Schichtsilikate enthaltenden Reinigungsmittel als Korrosionsinhibitoren eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumphosphat, Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Ammoniumphosphonate, Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Ammoniumpropionat, Ammoniumbutyrat, Ammoniumtartrat, Ammoniumcitrat und Ammoniumbenzoat bevorzugt. Reinigungsmittel mit sehr guter Reinigungswirkung und korrosionsinhibierender Wirkung lassen sich dann erhalten, wenn als Ammoniumsalze nichtkorrosiver Säuren Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat verwendet werden.

Aus der Gruppe der Alkanolamine, die ebenfalls als Korrosionsinhibitoren in Reinigungsmitteln gemäß der Erfindung brauchbar sind, haben sich Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin und Triisopropanolamin in der Praxis bewährt. Aus der Gruppe der genannten Alkanolamine werden mit besonderem Vorteil Triethanolamin und/oder Diisopropanolamin verwendet.

Unter besonderen Bedingungen, beispielsweise bei der Reinigung von Buntmetalle enthaltenden harten Oberflächen, kann die Verwendung von Buntmetallinhibitoren eine bevorzugte Ausführungsform darstellen. Aus der Gruppe derartiger Buntmetallinhibitoren werden in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bevorzugt Tolyltriazol, Benzotriazol und/oder Benzthiazol verwendet.

Es ist möglich, den Schichtsilikate enthaltenden Reinigungsmitteln neben den genannten Komponenten gegebenenfalls weitere, in derartigen Reinigungsmitteln übliche Wirkstoffe und Hilfsstoffe zuzusetzen. Es ist festzustellen, daß der Zusatz derartiger Stoffe keinesfalls erforderlich ist, um eine gute Reinigungswirkung bzw. einen brauchbaren Korrosionsschutz auf den zu reinigenden harten Oberflächen zu erzielen. Sie können jedoch dazu beitragen, bei besonderen Reinigungsproblemen bzw. auf bestimmten harten Oberflächen zusätzliche positive Reinigungseffekte zu erbringen und können daher in Einzelfällen besonders vorteilhaft sein.

Aus der Gruppe der Verbindungen, die zusätzlich als Wirkstoffe und Hilfsstoffe verwendet werden können, sind Tenside, von denen die Kationtenside besonders bevorzugt sind, Entschäumer, Lösungsmittel und Lösungsvermittler zu nennen. Als Tenside werden in den Reinigungsmitteln all solche Tenside, bevorzugt Kationtenside, verwendet, die mit den Schichtsilikaten zusammen eine besonders gute Reinigungswirkung erbringen. Darunter fallen erfindungsgemäß nichtionogene Tenside oder deren Mischungen, kationische Tenside oder deren Mischungen oder Mischungen nichtionogener Tenside und kationischer Tenside. Als nichtionogene Tenside kommen beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole natürlicher Herkunft mit Kettenlängen im Bereich von 12 bis 18 C-Atomen in Frage. Ein Beispiel für ein derartiges nichtionogenes Tensid ist ein Addukt von 5 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an ein Gemisch von Fettalkoholen von 12 bis 14 C-Atomen, das den besonderen Vorzug aufweist, biologisch abbaubar zu sein. Ein weiteres nicht ionogenes Tensid ist das Addukt von 4,5 Mol Ethylenoxid und 29,8 Mol Propylenoxid an Propylen-glykol.

Beispiele kationischer Tenside sind Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und N-Benzoyldimethyl-2-hydroxydodecylammoniumbenzoat. Andere quartäre Ammoniumverbindungen sind als kationische Tenside ebenfalls geeignet.

Außerdem kann es für spezielle Reinigungsprobleme vorteilhaft sein, den Reinigungsmitteln Lösungsmittel wie beispielsweise Glykolether, Entschäumer aus der Gruppe der Addukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder deren Blockpolymere und/oder Lösungsvermittler wie beispielsweise Alkylarylsulfonate zuzusetzen. Diese Verbindungen sind dem Fachmann für die genannten Zwecke bekannt und bedürfen daher hier keiner weiteren Erläuterung.

Die bisher genannten Komponenten der erfindungsgemäßen, Schichtsilikate enthaltenden Reinigungsmittel enthalten aus den bisher genannten drei Gruppen von Einzelkomponenten jeweils eine Verbindung aus den genannten Gruppen oder auch mehrere Verbindungen aus den genannten Gruppen nebeneinander. Das Mengenverhältnis der Verbindungen der einzelnen Gruppen untereinander ist dabei nicht kritisch. Vielmehr können beispielsweise Bentonite, Kaoline und/oder Hectorite unterschiedlicher Struktur und Zusammensetzung nebeneinander als Schichtsilikat-Komponenten verwendet werden, wie es auch möglich ist, Korrosionsinhibitoren aus unterschiedlichen Gruppen allein oder in Abmischungen miteinander zu verwenden.

In den oben hinsichtlich ihrer Komponenten näher beschriebenen Reinigungsmitteln, die als Konzentrate konfektioniert sind, die am Anwendungsort gewünschtenfalls in Wasser eingerührt werden, oder aber unverdünnt Verwendung finden, liegen die einzelnen Komponenten in bestimmten Mengenverhältnissen vor. So enthalten die Reinigungsmittel das bzw. die Silikate mit Schichtstruktur in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, den bzw. die Korrosionsinhibitoren in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, den bzw. die zusätzlichen weiteren Wirkstoffe bzw. Hilfsstoffe gegebenenfalls in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 2 bis 5 Gew.-%, wobei alle Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittel bezogen sind, und Wasser in einer Menge, die die Mengen der anderen Komponenten zu 100 Gew.-% aufsummiert.

Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel, das mit besonders guten Reinigungsergebnissen an harten Oberflächen eingesetzt werden kann, enthält z.B.

- (a) einen oder mehrere in Wasser innerhalb von 24 h bei Raumtemperatur nicht quellbare Bentonit(e), Kaolin(e) und/oder Hectorit(e) in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, (b) einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren aus der Gruppe Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Tolyltriazol, Benzotriazol und Benzthiazol in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, (c) gegebenenfalls weitere, in derartigen Reinigungsmitteln übliche Wirkstoffe und Hilfsstoffe in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 2 bis 5 Gew.-%, wobei alle Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittel bezogen sind, und (d) Wasser in einer Menge, die die Mengen der anderen Komponenten zu 100 Gew.-% aufsummiert.

Die erfindungsgemäßen, Schichtsilikate enthaltenden Reinigungsmittel werden nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahrensweisen hergestellt. Diese bestehen vorzugsweise darin, die einzelnen Komponenten in den angegebenen Mengen in herkömmlichen Mischern oder Rührwerken, wie sie für diesen Zweck üblicherweise verwendet werden, miteinander zu mischen und dabei die festen, nicht vollständig in Wasser löslichen Komponenten gleichmäßig im gesamten wäßrigen Medium zu verteilen. Dazu kann — soweit erforderlich — die Temperatur geringfügig angehoben werden; es ist jedoch bevorzugt, den Vorgang des Mischens der Einzelkomponenten bei Raumtemperatur oder geringfügig darunter durchzuführen.

Die oben näher beschriebenen Reinigungsmittel sind hervorragend zur Reinigung harter Oberflächen geeignet. Unter "harten Oberflächen" werden dabei Oberflächen aus Glas, Keramik, Kunststoffen und Metallen verstanden, wobei sich in der Praxis gezeigt hat, daß die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel dann besonders gut für die Reinigung metallischer Oberflächen verwendet werden können, wenn sie — wie es bevorzugt ist — zusätzlich einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthalten. Unter den Begriff "metallische Oberflächen" fallen Oberflächen aus Stahl, Eisen, Kupfer, Zink, Aluminium oder auch metallische Oberflächen, die die genannten Metalle bzw. Metallegierungen in mehr oder weniger großen Mengen enthalten. Gerade bestimmte Fette führen immer wieder zu Reinigungsproblemen auf den genannten metallischen Oberflächen, wenn man die aus dem Stand der Technik bekannten Reinigungsmittel verwendet; eine vollständige Entfettung und gleichzeitig befriedigende Inhibierung der Korrosion ließ sich mit den meisten aus dem Stand der Technik bekannten Mitteln nicht erzeugen. Zusätzlich bestanden die Nachteile darin, daß lange Einwirkzeiten und erhöhte Temperaturen erforderlich waren, um überhaupt ein meßbares Entfettungsergebnis zu erzielen. Dafür waren häufig Lösungen einzusetzen, die große Mengen an Alkali enthielten, deren Entsorgung zunehmend schwieriger wurde. Bei Verwendung der Schichtsilikate enthaltenden Reinigungsmittel gemäß der Erfindung werden alle diese Nachteile überwunden. In kurzer Zeit läßt sich schon bei niedrigen Anwendungstemperaturen, die im Bereich von 40 bis 70°C liegen, in Abwesenheit stark alkalischer Reinigerbestandteile eine — verglichen mit üblichen Reinigern — deutlich bessere Reinigungswirkung erzielen. Selbst Reste schwierig zu entfernender Fette, beispielsweise Palmfett, ließen sich mit den Reinigungsmitteln gemäß der Erfindung vollständig von den metallischen Oberflächen entfernen. Dies wird u.a. darauf zurückgeführt, daß aufgrund des Gehaltes an Schichtsilikaten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ein deutlich besseres Fett-Tragevermögen aufweisen und sich solche — unter Bedingungen des Standes der Technik schwierig zu entfernende — Fettreste an die Oberfläche der Schichtsilikate adsorbieren. Überraschend für den Fachmann ist außerdem, daß sich die erfindungsgemäß als mögliche Komponente enthaltenen Korrosionsinhibitoren nicht in die Schichten der Silikatmineralien einlagern und dadurch gegebenenfalls unwirksam würden. Wie experimentell herausgefunden wurde, bleibt die Konzentration an Korrosionsinhibitoren in der wäßrigen Phase auch nach längerem Stehen in Gegenwart der Schichtsilikate mehr oder weniger konstant. Die gesamte Menge an Korrosionsinhibitor steht damit für den erwünschten Zweck zur Verfügung.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden diese üblicherweise in Anwendungskonzentrationen von 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das anwendungsfertige Mittel, in Wasser eingesetzt. Mit anderen Worten heißt dies, daß die erfindungsgemäßen Mittel sowohl unverdünnt als auch mit Wasser verdünnt Verwendung finden können. Üblicherweise setzt man die Mittel unverdünnt (d.h. Anwendungskonzentration 100%) ein; je nach Anwendungszweck können die Reinigungsmittel gewünschtenfalls jedoch auch mit Wasser verdünnt werden.

Die erhaltenen Suspensionen können dann in ebenfalls aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren auf die harten Oberflächen aufgebracht werden. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man die entsprechenden Werkstücke in die anwendungsfertige wäßrige Phase eintaucht oder diese im Spritzen, Streichen oder ähnlichen Verfahren auf die Werkstücke aufbringt. Bevorzugt wird ein Auftrag im Spritzverfahren gewählt, da hierbei ein relativ schneller Durchsatz von Werkstücken erzielt werden kann. Selbst bei diesem Aufbringungsverfahren der Schichtsilikate enthaltenden Reinigungsmittel wird eine hervorragende Entfettungs- und Reinigungswirkung erzielt; selbst Problemverschmutzungen lassen sich auf diesem Wege gut beseitigen, ohne daß es nachfolgend zu nennenswerter Korrosion auf behandelten Flächen kommt.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Für die nachfolgend beschriebenen Beispiele wurden folgende Schichtsilikat-Typen ausgewählt:

- A: Bentonit A; Lieferant: Firma Erbslöh, Düsseldorf;
 A₁: Bentonit B, weiß UK; Lieferant: Firma Erbslöh, Düsseldorf;
 B: Edasil-Agrar-Bentonit; Lieferant: Firma Süd-Chemie;
 C: Kaolin; Typ M; Lieferant: Firma Stephan, Haiger;
 D: Hectorit; Lieferant: Firma Langer, Bremen.

Die Bentonite A und B wurden in einer Konzentration von 5 Gew.-% in Wasser von ca. 18° dH, die

Schichtsilikate A₁, C und D in einer nicht mehr quellfähigen Konzentration von 2 Gew.-% in Wasser von gleicher Härte suspendiert.

Die Suspensionen wurden mit einem Magnetrührer bei Temperaturen von 20 bzw. 70°C bewegt und dabei gegebenenfalls Korrosionsinhibitoren und/oder Tenside in die Suspensionen eingebracht.

Beispiel 1

RST-1405-Stahlbleche (50 mm × 50 mm) wurden in die wie in Tabelle 1 beschriebenen zusammengesetzten Schichtsilikatsuspensionen getaucht. In Abständen von 5 min wurde die entfettende Wirkung der jeweiligen Anwendungssuspension durch Prüfung der Wasserbenetzbarkeit des Prüfblechs ermittelt.

Die einzelnen Bleche waren wie folgt kontaminiert.

- (I) mit Korrosionsschutzöl Anticorit 5080 (Lieferant: Fa. Fuchs, Mannheim) befettet;
- (II) mit Polierpaste gelb (Lieferant: Firma Wahl, Obertshausen) beschichtet und
- (III) mit Palmfett gelb (Lieferant: Fa. Noble & Thörl, Hamburg) beschichtet.

Einige der verwendeten Bentonitsuspensionen enthielten zusätzlich zu dem Bentonit und dem Korrosionsinhibitor noch ein Tensid. Folgende Tenside fanden Verwendung:

N: Addukt von 5 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an einem C₁₂₋₁₄-Fettalkohol;

K: N-Benzyl-dimethyl-2-hydroxydodecylammoniumbenzoat.

(Die Ziffern der Beschichtungsarten wie auch die Buchstaben der verwendeten Schichtsilikate und Tenside wurden in die nachfolgenden Tabellen 1 und 2 übernommen).

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Behandlungssuspension (Beispiel 1)

Bsp.	Schicht-silikat	Inhibitor	Inh.-Konz. (%)	Tensidtyp	Tensid-Konz. (%)
a (Vgl.)	A	—	—	—	—
b (Vgl.)	A	—	—	—	—
c	A	NH ₃	10	—	—
d	A	NH ₃	10	—	—
e	B	NH ₃	5	—	—
f	B	NH ₃	10	—	—
g	B	(NH ₄) ₂ CO ₃	10	—	—
h (Vgl.)	B	—	—	—	—
i	B	(NH ₄) ₂ CO ₃	10	—	—
k ¹⁾ (Vgl.)	A	—	—	—	—
l (Vgl.)	B	—	—	N	2
m	B	(NH ₄) ₂ CO ₃	10	N	2
n	B	(NH ₄) ₂ CO ₃	10	N	2
o	B	DEA ²⁾	10	—	—
p	A ₁	—	—	—	—
q	C	—	—	—	—
r	D	—	—	—	—

Anmerkungen:

¹⁾ Zusatz von 5% NaOH zur Suspension

²⁾ Diethanolamin

Tabelle 2

Entfettende Reinigungswirkung der Reinigungsmittel; Behandlung der Bleche gemäß Beispiel 1

Bsp.	Kontamination	Temperatur (°C)	Einwirkungszeit Zeit (min)	Ergebnis ¹⁾
a (Vgl.)	I	20	> 200	K über gesamte Fläche
b (Vgl.)	I	70	10	K über gesamte Fläche
c	I	20	> 200	KK + W
d	I	70	10	KK + W
e	III	70	> 200	KK + W
f	III	70	10	KK + W
g	III	70	10	KK + W
h (Vgl.)	I + III	20	> 200	K über gesamte Fläche
i	I + III	70	20	KK + W
k (Vgl.)	II	70	60	Polierpaste nicht entfernbar
l (Vgl.)	II	70 ²⁾	60	Polierpaste nicht entfernbar
m	I + III	20	30	KK, Fett abgelöst, W
n	I + III	20	30	KK, Fett abgelöst, W
o	I + III	70	20	KK + W
p	I	70	> 200	K über gesamte Fläche
q	I	70	> 200	K über gesamte Fläche
r	I	70	> 200	K über gesamte Fläche

Anmerkungen:

¹⁾ K = Korrosion; KK = keine Korrosion; W = wasserbenetzbar²⁾ Temperatur erhöht bis auf 90°C

Ergebnis

Wie die in Tabelle 1 aufgelisteten Untersuchungsergebnisse zeigen, wurde mit Behandlungssuspensionen, die nur Schichtsilikate enthielten, vereinzelt nach langer Behandlungszeit eine ausreichende Reinigungswirkung erzielt. Die so behandelten Bleche korrodierten jedoch kurze Zeit nach Abschluß der Reinigungsoperation. Im Gegensatz dazu konnte eine befriedigende Reinigungs- und Entfettungswirkung, verbunden mit einer guten korrosionsinhibierenden Wirkung, bei mit schwierigen Fettverschmutzungen kontaminierten Stahlblechen dann erreicht werden, wenn Schichtsilikate zusammen mit einem Korrosionsinhibitor in den Behandlungssuspensionen enthalten waren.

Beispiel 2

Unter Verwendung des oben aufgeführten Bentonits B in einer Konzentration von 5% in Wasser von ca. 18°dH sowie der Schichtsilikat-Typen A₁, C und D (Beispiele g, h, i) in einer Konzentration von 2 Gew.-% in Wasser der gleichen Härte wurden in einer 10-l-Umlaufspritzanlage bei einem Spritzdruck von ca. 2 bar RST-1405-Stahlbleche (Maße: 100 mm × 100 mm) für einen Zeitraum von 1 bis 3 min behandelt.

Die Bleche waren entweder mit der in Beispiel 1 genannten Substanz I oder mit der Substanz III oder mit Mischungen von I und II oder I und III stark kontaminiert.

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 3

Zusammensetzung der Behandlungssuspensionen (Beispiel 2)

Bsp.	Inhibitor	Inhibitor-Konz. (%)	Tensidtyp	Tensid-Konz. (%)
a (Vgl.)	—	—	—	—
b (Vgl.)	(NH ₄) ₂ CO ₃	10	—	—
c (Vgl.)	—	—	—	—
d	NH ₃	5	—	—
e	NH ₃	10	K	1,0
f	NH ₃	5	N	1,0
g	—	—	—	—
h	—	—	—	—
i	—	—	—	—

Tabelle 4

Reinigungswirkung; Behandlung der Bleche gemäß Beispiel 2

Bsp.	Kontamination	Temperatur (°C)	Einwirkzeit (min)	Ergebnis ¹⁾
a (Vgl.)	I	20	2	K + W
b	I	20	2	KK + W
c (Vgl.)	III	70	1	K + W
d	III	70	1	KK + W
e	I + II	70	2	KK + W
f	I + III	70	2	KK + W
g	I	70	3	K + W
h	I	70	3	K + W
i	I	70	3	K + W

Anmerkungen: ¹⁾

K ≙ Korrosion

KK ≙ keine Korrosion

W ≙ wasserbenetzbar

Ergebnis

Zwar konnte (an den Blechen der Beispiele a, c, g, h und i) durch Behandlung mit einer Schichtsilikat-Suspension eine gewisse Entfettungswirkung erzielt werden, so daß die Bleche wasserbenetzbar waren, jedoch wurde in derartigen Fällen eine deutliche Korrosion der Stahlbleche beobachtet. Diese ließ sich nur dadurch verhindern, daß erfindungsgemäß als weitere Komponente ein Korrosionsinhibitor zugesetzt wurde. Mit Inhibitor enthaltenden Schichtsilikat-Suspensionen wurde eine vollständige Entfettung, verbunden mit einem guten Korrosionsschutz, erreicht.

Beispiel 3

In gleicher Weise wie in Beispiel 2 wurden unter Verwendung des Bentonits B (vgl. obige Auflistung) in einer Konzentration von 5% in Wasser von ca. 18° dH in einer 10-l-Umlaufspritzanlage RST-1405-Stahlbleche mit den Maßen 100 mm × 100 mm im Spritzverfahren behandelt. Die Versuche wurden jedoch hier mit Suspensionen durchgeführt, die außer Schichtsilikat und Korrosionsinhibitor zusätzlich P3-Multan 94-l-Öl in einer Konzentration von ca. 10 g/l enthielten.

Die Zusammensetzung der Suspensionen ist Tabelle 5, die Ergebnisse sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 5

Zusammensetzung der Behandlungssuspensionen (Beispiel 3; zusätzlich mit 10 g/l P3-Multan-Öl belastet):

Bsp.	Inhibitor	Inhibitorkonz. (%)	Tensidtyp	Tensidkonz. (%)
a (Vgl.)	—	—	—	—
b	NH ₃	10	N	1,0
c	(NH ₄) ₂ CO ₃	5	—	—
d	(NH ₄) ₂ CO ₃	10	K	1,0

Tabelle 6

Reinigungswirkung; Behandlung der Bleche gemäß Beispiel 3

Bsp.	Kontamination	Temperatur (°C)	Einwirkzeit (min)	Ergebnis ¹⁾
a (Vgl.)	III	20	2	K + W
b	III	20	2	KK + W
c	I + III	70	1	KK + W
d	I + III	70	1	KK + W

Anmerkungen: ¹⁾

K = Korrosion; KK = keine Korrosion;

W = wasserbenetzbar

Ergebnis

Zwar konnte an Blech a) durch Behandlung mit einer Bentonitsuspension ohne Inhibitor eine gewisse Entfettungswirkung erzielt werden, so daß das Blech wasserbenetzbar war. Es wurde jedoch in diesem Fall eine deutliche Korrosion auf der Stahloberfläche beobachtet, die dadurch verhindert wurde, daß erfindungsgemäß als weitere Komponente ein Korrosionsinhibitor (NH₃) zugesetzt wurde. Suspensionen mit Inhibitor verhinderten eine Korrosion der Bleche und führten zu guter Entfettungswirkung. Dies war auch der Fall bei Kontamination der Bleche mit Palmfett. Besonders beachtenswert ist, daß selbst eine Belastung der Suspensionen mit einem P3-Multan-Öl keine Verschlechterung der Reinigungswirkung mit sich brachte.

Beispiel 4

Die Reinigungswirkung erfindungsgemäßer Suspensionen wurde auch an Prüfkörpern der Größe 100 mm × 100 mm getestet, die aus verzinktem Stahl bzw. aus Kupfer bestanden. Dazu wurden entsprechende Prüfkörper mit Bentonitlösungen (Bentonit B, Konzentration: 5% in Wasser von 18d) mit einem Spritzdruck von ca. 2 bar und einer Temperatur von 70°C über eine Einwirkzeit von 30 min. behandelt. Die Prüfkörper waren mit Palmfett (gelb) (Beschichtung III) kontaminiert. Die Versuche wurden in einer 10-l-Umlaufspritzanlage durchgeführt. Die Behandlungssuspensionen enthielten als Korrosionsinhibitor Triethanolamin.

Alle Prüfbleche wurden im Anschluß an die Spritzbehandlung mit Leitungswasser von ca. 18° dH gesprüht. Zum Vergleich wurden entsprechende Prüfkörper mit einem herkömmlichen Reiniger der P3-Palette (wäßrige, alkalische Lösung, enthaltend Phosphat und Soda) behandelt. Die Bleche waren ebenfalls mit Palmfett kontaminiert. Auch diese Bleche wurden im Anschluß an die Spritzbehandlung mit Leitungswasser von 18° dH gespült.

Die Ergebnisse der Behandlung sind der nachfolgenden Tabelle 7 zu entnehmen.

Die Metallabtragswerte wurden dadurch bestimmt, daß die entsprechenden Prüfbleche vor der Kontamination mit Palmfett gewogen und nach dem jeweiligen Reinigungsvorgang in trockenem Zustand wiederum gewogen wurden. Die Differenz der Wägungen ergab den Metallabtrag. Dieser wurde dann auf die angegebene Dimension umgerechnet.

Tabelle 7

Reinigungswirkung: Behandlung der Bleche gemäß Beispiel 4

Bsp.	Prüfkörpermaterial ¹⁾	Reinigungslösung ²⁾	Oberflächenverfärbung	gravimetr. Befund ³⁾	5
a	v St	Bent	—	+ 0,6	10
b	v St	Bent	—	+ 0,4	
c	Cu	Bent	—	— 0,14	
d	Cu	Bent	—	— 0,19	
e (Vgl.)	St	P3	—	— 8,0	
f (Vgl.)	v St	P3	+	— 32,0	15
g (Vgl.)	Cu	P3	+	— 0,01	

Anmerkungen:

¹⁾ v St \triangleq verzinkter Stahl; Cu \triangleq Kupfer; St \triangleq Stahlblech RST 1405.²⁾ Bent \triangleq Bentonit + Triethanolamin; P3 \triangleq alkalischer, Soda + Phosphat enthaltender Reiniger.³⁾ Mit "+" versehene Werte zeigen eine Gewichtszunahme, mit "—" versehene Werte eine Gewichtsabnahme an.

Ergebnis:

Die visuelle Abmusterung der Prüfbleche im Anschluß an die alkalische Reinigung mit dem herkömmlichen P3-Reiniger ergab zwar brauchbare entfettete und wasserbenetzbare Metalloberflächen. Jedoch wurden starke Oberflächenverfärbungen sowohl der galvanisch verzinkten, als auch der Kupfer-Prüfkörper beobachtet. Außerdem ergaben sich relativ hohe Werte des Metallabtrags bei Reinigung mit dem herkömmlichen alkalischen Reiniger. Im Gegensatz dazu zeigten mit Bentonitsuspensionen gemäß der Erfindung gereinigte Prüfkörper keine Oberflächenverfärbungen. Auch lag der Metallabtrag bei Reinigung mit derartigen Suspensionen gemäß der Erfindung bei extrem niedrigen Werten. Folglich zeigen Suspensionen gemäß der Erfindung, die Schichtsilikate in Kombination mit Korrosionsinhibitoren enthalten, eine Wirkung, die der tensidhaltiger, alkalischer Formulierungen gemäß dem Stand der Technik vergleichbar ist. Die erfindungsgemäßen Suspensionen verleihen den mit ihnen gereinigten Prüfkörpern gleichzeitig mit der Reinigung einen temporären Korrosionsschutz.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend ein oder mehrere Schichtsilikate und Wasser.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere Bentonite, Kaoline und/oder Hectorite.
3. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 und 2, enthaltend einen oder mehrere, in Wasser innerhalb von 24 h bei Raumtemperatur nicht quellbare(n) Bentonit(e), Kaolin(e) und/oder Hectorit(e).
4. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend
 - (a) einen oder mehrere Bentonite, Kaoline und/oder Hectorite in Gesamtmengen von 2 bis 20 Gew.-% und
 - (b) Wasser ad 100 Gew.-%.
5. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend zusätzlich einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren.
6. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend zusätzlich einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren aus der Gruppe Ammoniak, Ammoniumsalze anorganischer und organischer, nichtkorrosiver Säuren, Alkanolamine und Buntmetallinhibitoren.
7. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren aus der Gruppe Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumphosphat, Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Ammoniumphosphonate, Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Ammoniumpropionat, Ammoniumbutyrat, Ammoniumtartrat, Ammoniumcitrat und Ammoniumbenzoat, bevorzugt Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat.
8. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren aus der Gruppe Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin und Triisopropanolamin, bevorzugt Triethanolamin und/oder Diisopropanolamin.
9. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle aus der Gruppe Tolyltriazol, Benzotriazol und Benzthiazol.
10. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 9, enthaltend als zusätzliche Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe Tenside, bevorzugt nichtionogene Tenside und/oder Kationtenside und/oder Lösungsmittel und/oder Lösungsvermittler und/oder Entschäumer.
11. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 10, enthaltend
 - (a) einen oder mehrere, in Wasser innerhalb von 24 h bei Raumtemperatur nicht quellbare Bentonit(e), Kaolin(e) und/oder Hectorit(e) in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%

(b) einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren aus der Gruppe Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Tolyltriazol, Benzotriazol und Benzthiazol in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%,

(c) gegebenenfalls weitere, in derartigen Reinigungsmitteln übliche Wirkstoffe und Hilfsstoffe in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 2 bis 5 Gew.-%, wobei alle Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittel bezogen sind und

(d) Wasser in einer Menge, die die Mengen der anderen Komponenten zu 100 Gew.-% aufsummiert.

12. Verwendung der Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 11 zur Reinigung harter Oberflächen, bevorzugt metallischer Oberflächen, in Anwendungskonzentrationen von 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das anwendungsfertige Mittel, in Wasser.